

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71726

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	K A E		C 0 8 L 101/00	K A E
C 0 8 J 5/00			C 0 8 J 5/00	
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 23/12	K C E		C 0 8 L 23/12	K C E
25/06	K F V		25/06	K F V

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-228038

(22) 出願日 平成7年(1995)9月5日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 鈴木 美緒子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(72) 発明者 杉江 潔

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(72) 発明者 小川 善也

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザマーキング性を有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザマーキング性に優れた熱可塑性樹脂組成物の開発。

【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部に、焼成して釉となる釉薬（少なくとも2種の金属酸化物）を0.001～10重量部、要すれば顔料又は染料を2重量部以下配合してなる樹脂組成物。この樹脂組成物はレーザマーキング性に優れ、鮮かな黒色を発色し、キートップ等に適する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスチレン及びポリプロピレンの群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂100重量部、(B) 少なくとも2種の金属酸化物よりなる釉薬0.001~10重量部、及び(C) 顔料又は染料2重量部以下よりなるレーザマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項2】 焼成により釉となる釉薬(金属酸化物) 10であって、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $Cu_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $CoO$ 、 $PbO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $FeO$ 、 $MnO$ 、 $CdO$ 、 $CuO$ 、 $NiO$ 、 $SrO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、及び $CeO_2$  から選ばれる少なくとも2種の金属酸化物を含む請求項1に記載のレーザマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項3】 顔料が硫化亜鉛、塩基性炭素鉛、塩基性硫酸鉛、塩基性珪酸鉛、金属硫化物、カーボンブラック 20及びグラファイトからなる無機顔料、又はアゾ系、アゾメチン系、メチン系、インダンスロン系、アントラキノン系、ピランスロン系、フラバンスロン系、ベンゼンスロン系、フタロシアニン系、ペリノン系、ペリレン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリン系、イソインドリノン系、キナクリドン系、ビルールピロール系及びキノフタロン系の有機顔料である請求項1に記載のレーザマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項4】 染料がアンスラキノン系の分散染料、アゾ染料の金属錯化合物又は蛍光染料である請求項1に記載 30のレーザマーキング性を有する樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかの樹脂組成物を成形して得られるキーボードのキートップ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレーザマーキング性熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、レーザ照射によりコントラストの優れた鮮明なマーキングを形成し得る熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】キートップへのマーキング手法として、従来はインキを用いた印刷が中心に行われてきたが、プラスチック表面に印刷する場合インキの付着性を向上させるためにフロン洗浄による成形品表面の洗浄が行われている。しかし、オゾン層破壊防止のためにフロン洗浄工程の簡略化や、永久的な印字ができるような印刷技術の開発が必要となり、最近ではレーザ光線によるマーキング手法が簡便かつ効率的に印刷が施されるため、注目を浴びている。これは、材料中に光や熱を吸収する添加剤をあらかじめ配合しておくことによって、レーザ照射

時に、材料中の添加剤及び/又は樹脂自体が発泡、分解等をして材料の表面の状態変化や顔料、染料等の脱色、変色を起させてマーキングを可能とする技術である。

【0003】特公昭61-11771号公報には、カーボンブラックやグラファイトをレーザ光線によってガス化させることによって樹脂表面にマーキングを施すことが開示されている。

【0004】特開平1-254743号公報には、YAGレーザによるプラスチックのマーキング性改善手段として、プラスチックに酸化チタン又はこれとカーボンブラックを配合することが開示されている。

【0005】特公昭61-41320号公報及び特開昭61-192737号公報には、顔料、染料等の脱色、変色を利用してマーキングする方法が記載されている。

【0006】特公平2-47314号公報には、レーザ光線によって樹脂中に含まれる未重合モノマーや分解生成物等の揮発分を発泡させ、表面を凸状に変化させることによってマーキングを行うことが開示されている。

【0007】特開平4-246456号公報には、高熱伝導度のカーボンブラック及び/又はグラファイトをプラスチックに添加することによって、コントラストのよいマーキングが可能であることが提案されている。

【0008】また、特開昭62-59663号公報には、熱線指示薬又は熱線に応じる染料粉末を使用するプラスチック製キー部材の製造方法が開示されている。

【0009】しかしながら、以上の従来技術では発泡によるレーザマーキング部分の黒色度が低く、特にカーボンブラックを用いた場合発泡が著しくなるので黒発色性の低下が顕著である。

【0010】また、キートップは着色したものが主流であり、それらのキートップの調色にはカーボン系着色材が用いられるケースが多い。レーザマーキングするとカーボンは発泡しやすいので、マーキング部分の発色が黒色ではなく茶褐色になりやすい。そのため、カーボン系着色材をキートップに応用することは困難であることが否めず、更なる改良が求められていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明の目的は新規なレーザマーキング性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、レーザ照射によりコントラストの優れた鮮明なマーキングを形成し得る熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、レーザ照射により、発泡は抑制して、鮮明な黒色に発色させたマーキングを得ることができる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0014】本発明のさらに他の目的及び利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的及び利点は、熱可塑性樹脂及び少なくとも2種の金属酸化物を含有する釉薬からなり、そして該少なくとも2種の金属酸化物が熱可塑性樹脂100重量部当たり0.001~10重量部であることを特徴とするレーザーマーキング性熱可塑性樹脂組成物によって達成される。

【0016】本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS等の汎用樹脂、芳香族系飽和ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

【0017】これらのうち、芳香族飽和ポリエステルとしては、主たる酸成分がテレフタル酸、又は2,6-ナフタリンジカルボン酸あるいはこれらのエステル形成性誘導体からなり、そして主たるジオール成分がエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールの少なくとも1種よりなる芳香族ポリエステルが好ましい。とりわけ、これらの中で、結晶化速度の速いポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等が好ましく、就中、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。また熱可塑性芳香族ポリエステルとしては上述のポリエステルの一部を共重合成分で置換したものでもよい。かかる共重合成分としては、例えばイソフタル酸、フタル酸；メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等のアルキル置換フタル酸類；2,6-ナフタリンジカルボン酸、2,7-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸等のナフタリンジカルボン酸類；4,4'-ジフェニルジカルボン酸、3,4'-ジフェニルジカルボン酸等のジフェニルジカルボン酸類、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸等のジフェノキシエタンジカルボン酸類等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸類などの脂肪族又は脂環族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオール；ハイドロキノン、レゾルシン等のジヒドロキシベンゼン類；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のビスフェノール類、ビスフェノール類とエチレングリコールのごときグリコールとから得られるエーテルジオールなどの芳香族ジオール；ε-オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等が挙げられる。

【0018】さらに上述の芳香族ポリエステルに分岐成分として、トリメチン酸、トリメリット酸のごとき多官能のエステル形成能を有する酸又はグリセリン、トリメ

チロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能のエステル形成能を有するアルコールを1.0モル%以下、好ましくは0.5モル%以下、さらに好ましくは0.3モル%以下を共重合せしめてもよい。

【0019】本発明で使用されるポリカーボネート樹脂は2価フェノールより誘導されるものであり、その分子量は粘度平均分子量で表して、好ましくは10,000~100,000、より好ましくは15,000~60,000の芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。かかるポリカーボネート樹脂は通常2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は溶融法で反応させて得られる。2価フェノールとしては、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。これらのうち、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、なかでもビスフェノールAが特に好ましい。

【0020】本発明で用いられるABS樹脂としては、ポリスチレンにアクリロニトリル、ブタジエンを種々の形態で加えた公知の樹脂があげられる。例えば、1)スチレンとアクリロニトリルの共重合樹脂(AB樹脂)とポリブタジエン(BR)の混合物、2)BRにスチレン、アクリロニトリルをグラフトしたもの、3)AS樹脂と2)の生成物を溶融混合したもの、4)ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体とAS樹脂を溶融・混合したものを挙げることができる。

【0021】本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、特にポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、ABS、ポリエチレン及びポリプロピレンが特に好ましい。これらは単独であるいは混合物として併用される。

【0022】本発明の樹脂組成物は少なくとも2種の金属酸化物を含有する。

【0023】少なくとも2種の金属酸化物は、(a)1価又は2価の金属の酸化物、(b)3価の金属の酸化物及び(c)4~6価の金属の酸化物よりなる群から選ばれる。

【0024】1価又は2価の金属の酸化物としては、例えば $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $Cu_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $CoO$ 、 $PbO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $FeO$ 、 $MnO$ 、 $CdO$ 、 $CuO$ 、 $NiO$ 及び $SrO$ を挙げることもできる。

【0025】3価の金属の酸化物としては、例えば $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ 及び $As_2O_3$ を挙げることもできる。

【0026】さらに4~6価の金属の酸化物としては、

例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MO}_3$  及び  $\text{MoO}_3$  を挙げることができる。

【0027】少なくとも2種の上記金属酸化物は熱可塑性樹脂100重量部当り0.001~10重量部の割合で用いられる。

【0028】0.001重量部未満では、鮮明な発色が得にくく、10重量部を超えると成形品表面と発色部分のコントラストの差がつきにくいいため好ましくない。

【0029】少なくとも2種の金属酸化物は熱可塑性樹脂100重量部当り0.001~5重量部が好ましく、0.01~2重量部がより好ましい。

【0030】少なくとも2種の金属酸化物は、それぞれ独立の化合物を形成していても、複合体を形成していてもよい。

【0031】少なくとも2種の金属酸化物が下記式

【0032】

〔化1〕 $\text{R}_1 \sim \text{O} \cdot \text{xR}'_2 \text{O}_3 \cdot \text{yR}'' \text{O}_2 \sim$

〔ここで  $\text{R}_1 \sim$  は1価又は2価の金属の酸化物を表わし、 $\text{R}'_2 \text{O}_3$  は3価の金属の酸化物を表わし、 $\text{R}'' \text{O}_2 \sim$  は4~6価の金属の酸化物を表わし、 $\text{x}$  は0.1~1.2の数であり、そして  $\text{y}$  は1~12の数である。〕で表わされる組成を示すのが好適である。

【0033】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、さらに、黒色顔料乃至黒色染料を、熱可塑性樹脂100重量部当り2重量部以下で含有することができる。

【0034】黒色顔料乃至黒色染料としては、例えばカーボン系黒色顔料、黒色系金属酸化物及び黒色染料が好ましく用いられる。これらのうち、黒色系金属酸化物がより好ましい。黒色系金属酸化物としては、式  $\text{Ti}_n\text{O}_{3n-1}$  ( $n=1\sim5$ ) で表わされる低次酸化チタンが好ましい。かかる低次酸化チタンとしては、例えば  $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  及び  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  が挙げられる。その中特に  $\text{TiO}$  ( $n:1\sim1.99$ ) が好ましい。

【0035】また、本発明では用途に応じてさらに他の顔料及び染料を添加することが可能である。

【0036】他の顔料としては、例えば塩基性炭素鉛、塩基性硫酸鉛、塩基性珪酸鉛、リトボンあるいは硫化亜鉛の如き金属硫化物等の無機顔料；アゾ系、アゾメチン系、メチン系、インダンスロン系、アントラキノン系、ピランスロン系、フラバンスロン系、ベンザンスロン系、フタロシアニン系、ペリノン系、ペリレン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリン系、イソインドリノン系、キナクリドン系、ビルールピロール系

及びキノフタロン系有機顔料を挙げることができる。

【0037】有機染料は、例としてアンスラキノン系の分散染料、アゾ染料の金属錯化合物及び蛍光染料がある。

【0038】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、ガラス強化剤、粉粒状、板状充填剤、難燃剤、離型剤、潤滑剤、滑剤、核剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐候（光）安定剤、その他成分（a）以外の熱可塑性樹脂、衝撃改良剤等の改質剤など、通常の添加剤を含有させることができる。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と所定量の金属酸化物を任意の配合方法により配合して得られる。これらの配合成分はより均一に分散されることが好ましく、その全部もしくは一部を同時にあるいは別々に、例えばブレンダー、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の混合機で混合し均質化させる方法を用いることができる。更にあらかじめドライブレンドされた組成物を加熱した押出機で熔融混練して均質化した後針金状に押出し、次いで所望の長さに切断して粒状化することができる。

【0040】本発明の樹脂組成物の成形加工は、一般の熱可塑性樹脂の成形機によって通常方法で極めて容易に遂行することが可能である。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】本実施例ではYAGレーザ（NEC製レーザマーカSL475E<sub>2</sub>）によるマーキングを行った。

【0043】マーキング性の評価は成形品表面とレーザ光による発色部分の色差（コントラスト）と発泡状態で評価した。

【0044】色差の評価は東京電色製カラーアナライザーTC-1800MK-IIを用い、明度の差 $\Delta L^*$ にて行った。また発泡状態は均一で微細な発泡が形成されているか否か確認した。

【0045】〔実施例1~10、比較例1~6〕熱可塑性樹脂に対し釉薬（金属酸化物）を表1に示す量を添加し押出機にて熔融混練した後、ペレタイズした。円板状に射出成形した成形物にマーキングを行い評価した。また比較例1はカーボンを添加したもの、比較例2は酸化チタンを添加したもの、比較例3から6は各熱可塑性樹脂のみをマーキングしたものの結果である。

【0046】

〔表1〕

	組成 (wt%)		明度 (L*)	色差		発泡状態
	熱可塑性樹脂	粘薬		発色部	( $\Delta L^*$ )	
実施例1	a-1) 98.0	b-2) 2.0	68	33	33	良
" 2	a-1) 99.0	b-2) 1.0	73	35	38	良
" 3	a-1) 99.5	b-2) 0.5	77	31	46	良
" 4	a-1) 99.9	b-2) 0.1	77	32	45	良
" 5	a-1) 99.95	b-2) 0.05	78	32	46	良
" 6	a-1) 99.99	b-2) 0.01	82	35	47	良
" 7	a-1) 99.995	b-2) 0.005	81	35	46	良
" 8	a-2) 99.99	b-2) 0.01	43	29	14	良
" 9	a-3) 99.99	b-2) 0.01	58	30	28	良
" 10	a-4) 99.99	b-2) 0.01	-	20	-	良
比較例1	a-1) 99.995	カーボン 0.005	54	41	14	不良
" 2	a-1) 98.0	酸化チタン 2.0	89	50	39	良
" 3	a-1) 100	-	79	49	30	不良
" 4	a-2) 100	-	43	31	12	不良
" 5	a-3) 100	-	59	34	25	不良
" 6	a-4) 100	-	-	63	-	不良

【0047】なお、表1中の記号はH L Fの材料を表わしている。

(a) 成分

a-1) PBT……帝人(株) TRB-J  
a-2) ポリオレフィン……東燃(株) HA300  
a-3) ABS……三井東圧(株) サンタック ST30  
a-4) PC……帝人化成(株) L1250

(b) 成分

b-1) トルコ青粘薬(主成分: 福島長石、珪石、酸化銅、炭酸バリウム、朝カオリン、炭酸リチウム)……陶和(株)

b-2) 均窯粘薬(主成分:  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $F_2$ )……日本フェロー(株)

比較例中、

比較例1) カーボン……三菱化成(株)製

比較例2) 酸化チタン……石原産業(株)製

比較例3は発泡状態が悪く、また発色部分の明度も高いため、マーキング性不良であるのに対し、実施例1~7は発泡状態、発色部分の明度共に改良され、マーキング性良好であった。

【0048】一方、比較例2は発泡状態は良いものの、発色部分の明度が高く、実施例とは色調が異なる。

【0049】比較例1は成形品表面に着色が生じ、発色

部分の明度も高いためコントラスト性不良であった。

【0050】比較例4に比べて実施例8は発泡状態が改善された。

【0051】比較例5に比べて実施例9は発泡状態が改善された。

【0052】比較例6は殆んどマーキングされていない状態であるのに対し、実施例10は発色部分の明度が非常に低く、マーキング性良好であった。

【0053】[実施例11~18、比較例7~9]表2に記載の各種原料を所定の量割合であらかじめ均一にドライブレンドした後、スクリー径4.4mmのベント付き二軸押出機を用いてシリンダー温度180~310

℃、スクリー回転数160rpm、吐出量40kg/hにて熔融混練し、ダイからスレッドとして吐出し、冷却後、切断して成形用ペレットを得た。

【0054】次いで、このペレットを用いて射出容量5オンスの射出成形機にて射出圧力800kg/cm<sup>2</sup>、冷却時間15秒、及び全成形サイクル28秒の条件でレーザーマーキング用のパソコンキートップを成形し、レーザーマーキングに供した。

【0055】これらの実験結果を表2に示した。

【0056】

【表2】

	a成分		b成分	その他の成分				黒発色性
	a-1	a-3	b-1	T-1	T-2	T-3	T-4	
実施例11	99.99	-	0.01	-	-	-	-	◎
" 12	-	99.99	0.01	-	-	-	-	◎
" 13	99.50	-	0.05	-	-	-	-	◎
" 14	-	99.50	0.05	-	-	-	-	◎
" 15	98.97	-	0.50	-	0.03	0.50	-	◎
" 16	99.36	-	0.10	-	0.01	-	0.50	◎
" 17	-	-	0.50	-	0.03	0.50	0.50	◎
" 18	-	-	0.10	-	0.01	-	-	◎
比較例 7	100.00	-	-	-	-	-	-	×
" 8	-	100.00	-	-	-	-	-	×
" 9	99.90	-	-	0.10	-	-	-	×

【0057】表2中、記号a-1、a-3及びb-1の意味は表1に同じである。その他の成分T-1、T-2、T-3及びT-4の意味は次のとおりである。

T-1) カーボン……ライオン(株) ケッチェンブラックEC600JD

T-2) 黒色酸化チタン……石原産業(株) M-1 \*

\* T-3) グレイの顔料……大日精化工業(株)

T-4) アイボリーの顔料……大日精化工業(株)

また、表中の◎と×は次の意味である。

◎: 黒発色性が優れている。

×: 黒発色性が悪い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 67/02  
69/00

識別記号

KJR  
KKH

庁内整理番号

FI

C08L 67/02  
69/00

技術表示箇所

KJR  
KKH

(72)発明者 張 恩来

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内